

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平6-92905

(43)【公開日】

平成6年(1994)4月5日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成6年(1994)4月5日

## Technical

(54)【発明の名称】

ジアルキル炭酸エステルの精製処理方法

(51)【国際特許分類第5版】

C07C 69/96 Z 9279-4H

68/08 9279-4H

【請求項の数】

1

【全頁数】

3

## Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平3-209970

(22)【出願日】

平成3年(1991)7月26日

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 92905

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) April 5 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) April 5 days

(54) [Title of Invention]

PURIFYING PROCESS METHOD OF DIALKYL  
CARBONATE ESTER

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

C07C 69/96 Z 9279-4H

68/089279 - 4 H

[Number of Claims]

1

[Number of Pages in Document]

3

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 3 - 209970

(22) [Application Date]

1991 (1991) July 26 days

(71) [Applicant]

[Identification Number]

JP1994092905A

1994-4-5

000230135

【氏名又は名称】

日本ポリウレタン工業株式会社

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

宮本 伸一

【住所又は居所】

山口県新南陽市開成町4530番地 日本ポリウレタン工業株式会社南陽工場内

(72)【発明者】

【氏名】

坂根 康夫

【住所又は居所】

山口県新南陽市開成町4530番地 日本ポリウレタン工業株式会社南陽工場内

**Abstract**

(57)【要約】

【目的】

本発明の目的は、高品質のジアルキル炭酸エステルを得る精製処理方法を提供する。

【構成】

モノアルコールとアルキルクロロホーメイトを反応させて得られたジアルキル炭酸エステル中のハロゲン化物を金属アルコラートを加えて加熱処理後、蒸留することによって高品質のジアルキル炭酸エステルを得る精製処理方法である。

【効果】

本発明によって得られたジアルキル炭酸エステルはポリカーボネートジオール、医薬、農薬の原料として又、有機溶剤としても幅広く工業的に利用できる。

**Claims**

【特許請求の範囲】

000230135

[Name]

NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO. LTD. (DB 69-062-0273 )

[Address]

Tokyo Prefecture Minato-ku Toranomom 1-2-3

(72) [Inventor]

[Name]

Miyamoto Shinichi

[Address]

Yamaguchi Prefecture Shinnanyo City Kaisei-cho 45 30  
Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd. (DB 69-062-0273 )  
inside of Nanyo factory

(72) [Inventor]

[Name]

Sakane Yasuo

[Address]

Yamaguchi Prefecture Shinnanyo City Kaisei-cho 45 30  
Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd. (DB 69-062-0273 )  
inside of Nanyo factory

(57) [Abstract]

[Objective]

objective of this invention offers purifying process method of obtaining dialkyl carbonate ester of high quality.

[Constitution]

It is a purifying process method of obtaining dialkyl carbonate ester of high quality reacting, after heat treatment, you distill monoalcohol and alkyl chloroformate halide in the dialkyl carbonate ester which it acquires including metal alcoholate with .

[Effect(s)]

It can utilize dialkyl carbonate ester which is acquired with this invention in widely industrially as also, organic solvent polycarbonate diol, medicine, as starting material of pesticide.

[Claim(s)]

## 【請求項 1】

ジアルキル炭酸エステル中の未反応アルキルクロロホーメイト及び副生塩化水素等のハロゲン化物を金属アルコラート又はそのアルコール溶液を添加して反応させ金属塩に変えた後、蒸留分離することを特徴とするジアルキル炭酸エステルの精製処理法。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明はジアルキル炭酸エステルの精製処理法に関する。

詳しくは反応で得たジアルキル炭酸エステルを蒸留によって初留分を除去したジアルキル炭酸エステルの精製処理方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ジアルキル炭酸エステルいわゆるジメチル炭酸エステル、ジエチル炭酸エステル等は医薬、農薬等の原料の他、有機溶剤として工業的に利用されている。

従来、ジアルキル炭酸エステルは、脂肪族モノアルコールとアルキルクロロホーメイトとをモノアルコールの混合モル比が 1.0 以上になるようにして反応するかモノアルコールとホスゲンとの反応によって得られたアルキルクロロホーメイトに更にモノアルコールを追加して反応させたものを蒸留分離するという製造法であった(特開昭 50-83328)。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

従来法によって得たジアルキル炭酸エステルは、ハロゲン化物を含んでいるためこれを原料として合成したポリカーボネートポリオールは着色しているため工業的に利用が出来ないという欠点があった。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明等は、従来の課題を解決すべく鋭意検討した結果、モノアルコールとアルキルクロロホーメイトから合成されたジアルキル炭酸エステルに金属アルコラート又はこのアルコール溶液を加え加熱処理することによって、含有されるハ

## [Claim 1]

purifying process method of dialkyl carbonate ester which makes unreacted alkyl chloroformate in dialkyl carbonate ester and after metal alcoholate or adding alcohol solution, reacting, changing by-product salt conversionhydrogen or other halide into metal salt, distillation separation it does and feature.

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Field of Industrial Application]

this invention regards purifying process method of dialkyl carbonate ester.

Details dialkyl carbonate ester which is acquired with reaction removed initial distillation fraction are regard purifying process method of dialkyl carbonate ester with distillation.

## [0002]

## [Prior Art]

It is utilized in industrially as for dialkyl carbonate ester so-called dimethyl carbonate ester, diethyl carbonate ester etc other than themedicine and pesticide or other starting material, as organic solvent.

Until recently, as for dialkyl carbonate ester, is acquired with aliphatic monoalcohol and the alkyl chloroformate that mixed mole ratio of monoalcohol becomes 1.0 or greater it reacts or, furthermore adding monoalcohol to alkyl chloroformate which with reaction of the monoalcohol and phosgene, it was a production method that, distillation separation does those which react (Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-83328).

## [0003]

## [Problems to be Solved by the Invention]

dialkyl carbonate ester which is acquired with prior art method, because halide is included, polycarbonate polyol which synthesizes this as starting material because it has colored, had deficiency that it cannot designate utilization as the industrially.

## [0004]

## [Means to Solve the Problems]

In order that conventional problem is solved, result of diligent investigation, heat treatment it does this invention etc, in dialkyl carbonate ester which is synthesized from monoalcohol and alkyl chloroformate metal alcoholate or including this alcohol solution, you discovered the purifying

ロゲン化物を金属塩に変化させ、その後蒸留することで高品質のジアルキル炭酸エステルを得る精製処理方法を見出し本発明に至った。

【0005】

即ち、本発明は、ジアルキル炭酸エステル中の未反応アルキルクロロホーメイト及び副生塩化水素等のハロゲン化物を添加した金属アルコラート又はそのアルコール溶液で反応させ金属塩に変えた後、蒸留分離することの特徴とするジアルキル炭酸エステルの精製処理法である。

【0006】

ジアルキル炭酸エステルは、モノアルコールとアルキルクロロホーメイトをアルコールの混合モル比が 1.0 以上になるように反応器に仕込み、アルコールの沸点以下の温度に昇温して反応を行なう。

これに用いられるモノアルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール及びブタノール等であり、又アルキルクロロホーメイトは、メチルクロロホーメイト、エチルクロロホーメイト、プロピルクロロホーメイト及びブチルクロロホーメイト等である。

【0007】

反応においてジアルキル炭酸エステル中の未反応アルキルクロロホーメイトの量が 0.5% 好ましくは 0.1% 以下になったら反応を終了する。

【0008】

次にジアルキル炭酸エステルを蒸留装置に移し、蒸留によってまずモノアルコール及びアルキルクロロホーメイト等を含む初留分を取除いて得られた粗ジアルキル炭酸エステルに 10~30% の金属アルコラートのアルコール溶液を含有するハロゲン化物と当モル以上の量を添加してジアルキル炭酸エステルの沸点以下の温度で加熱処理する。

【0009】

この場合の金属アルコラートはナトリウムメチラート及びナトリウムエチラート又、カリウムメチラート及びカリウムエチラート等である。

1~2 時間の加熱処理後、引続き蒸留を行ない引出されるジアルキル炭酸エステルが得られる。

【0010】

【実施例】

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。

process method of obtaining dialkyl carbonate ester of high quality by fact that changing in metal salt, after that you distill halide which is contained by, reached to this invention.

【0005】

Namely, it is a purifying process method of dialkyl carbonate ester which unreacted alkyl chloroformate in dialkyl carbonate ester and metal alcoholate which adds by-product salt conversion hydrogen or other halide or reacting with alcohol solution, after changing into metal salt, distillation separation does this invention and, makes feature.

【0006】

dialkyl carbonate ester, in order for mixed mole ratio of alcohol to become 1.0 or greater, you insert monoalcohol and alkyl chloroformate in reactor, temperature rise do in the temperature of boiling point or lower of alcohol and react.

As for monoalcohol which is used for this, with methanol, ethanol, propanol and butanol etc, in addition as for alkyl chloroformate, it is a methyl chloroformate, ethyl chloroformate, propyl chloroformate and a butyl chloroformate etc.

【0007】

When quantity of unreacted alkyl chloroformate in dialkyl carbonate ester 0.5% preferably 0.1 % or less ago, at the time of reacting it ends reaction.

【0008】

It moves dialkyl carbonate ester to distillation equipment next, removing initial distillation fraction which first includes monoalcohol and alkyl chloroformate etc with distillation, roughly adding quantity above halide and equimolar which contain alcohol solution of 10 - 30% metal alcoholate in dialkyl carbonate ester which it acquires, heat treatment it does with temperature of boiling point or lower of dialkyl carbonate ester.

【0009】

metal alcoholate in this case is sodium methylate and sodium ethylate also, potassium methylate and potassium ethylate etc.

After heat treatment of 1 - 2 hours, you distill continuously and dialkyl carbonate ester which is distilled is acquired.

【0010】

[Working Example(s)]

this invention is explained next concretely with Working Example.

但し、本発明はこれらのジアルキル炭酸エステルの精製処理方法のみに限定されるものではない。

又以下において「%」はすべて「重量%」を意味する。

#### 【0011】

##### 実施例 1

反応器にメタノールとメチルクロロホーマイトを仕込み反応を行なう。

ジメチル炭酸エステル反応液中のメチルクロロホーマイトが 0.1% 以下になったら反応を止める。

この反応液を蒸留装置に移し、蒸留操作によってまずメタノールとメチルクロロホーマイト等を含む初留分を除去して得られた粗ジメチル炭酸エステルに含有されるハロゲン化物と当モル量の 20% カリウムメチラートのメタノール溶液を添加して加熱処理する。

その後引き続き蒸留を行ないジメチル炭酸エステルを得る。

この方法によって得られたジメチル炭酸エステルの組成はジメチル炭酸エステル:99.6%、メタノール:0.4%、メチルクロロホーマイト:認めず、塩化水素:認めず。

なお、このを原料を使用して合成したポリカーボネートジオールのハーゼン色数(JIS K 6901)は 10 であった。

#### 【0012】

##### 実施例 2

反応器にエタノールとエチルクロロホーマイトを仕込み反応を行なう。

ジエチル炭酸エステル反応液中のエチルクロロホーマイトが 0.1% 以下になったら反応を止める。

この反応液を蒸留装置に移し、蒸留操作によってまずエタノールとエチルクロロホーマイト等を含む初留分を除去して、得られた粗ジエチル炭酸エステルに含有されるハロゲン化物と当モル量の 20% ナトリウムエタノール溶液を添加して加熱処理する。

その後、引き続き蒸留を行ない、ジエチル炭酸エステルを得る。

この方法によって得られたジエチル炭酸エステルの組成は、ジエチル炭酸エステル:99.5%、エ

However, this invention is not something where is limited in only purifying process method of these dialkyl carbonate ester.

In addition "%" means "weight%" entirely in below.

#### [0011]

##### Working Example 1

You insert methanol and methyl chloroformate in reactor and react.

When methyl chloroformate in dimethyl carbonate ester reaction mixture becomes 0.1% or less, reaction is stopped.

It moves this reaction mixture to distillation equipment, removing initial distillation fraction which first includes methanol and methyl chloroformate etc with distillation operation, adding methanol solution of 20% potassium methylate of halide and equimolar amount which are contained roughly in dimethyl carbonate ester which it acquires, heat treatment it does.

After that you distill continuously and obtain dimethyl carbonate ester.

dimethyl carbonate ester:99.6%、methanol:0.4%、methyl chloroformate: not to recognize composition of dimethyl carbonate ester which is acquired with this method, hydrogen chloride: signet.

Furthermore, this using starting material, Hazen color number (JIS K 6901) of polycarbonate diol which its synthesizes was 10.

#### [0012]

##### Working Example 2

You insert ethanol and ethyl chloroformate in reactor and react.

When ethyl chloroformate in diethyl carbonate ester reaction mixture becomes 0.1% or less, reaction is stopped.

It moves this reaction mixture to distillation equipment, removing initial distillation fraction which first includes ethanol and ethyl chloroformate etc with distillation operation, adding 20% sodium ethanol solution of halide and equimolar amount which are contained roughly in diethyl carbonate ester which it acquires, heat treatment it does.

After that, continuously you distill, obtain diethyl carbonate ester.

diethyl carbonate ester:99.5%、ethanol:0.5%、ethyl chloroformate: not to recognize composition of diethyl

タノール:0.5%、エチルクロロホーメイト:認めず、塩化水素:認めず。

なお、この原料を使用して合成したポリカーボネートジオールのハーゼン色数は10であった。

【0013】

#### 比較例 1

実施例 1 と同様な原料を使用して反応及び蒸留を行なう。

但し、20%カリウムメチラートのメタノール溶液の添加による加熱処理工程を除く。

この方法によって得られたジメチル炭酸エステルの組成はジメチル炭酸エステル 99.3%、メタノール:0.6%、メチルクロロホーメイト:0.05%、塩化水素:0.01%。

なお実施例 1 と同様にしてこの原料を使用して合成されたポリカーボネートジオールのハーゼン色数は 300 以上であった。

【0014】

#### 比較例 2

実施例 2 と同様な原料を使用して、反応及び蒸留を行なう。

但し、20%ナトリウムエチラートのエタノール溶液の添加による加熱処理工程を除く。

この方法によって得られたジエチル炭酸エステルの組成はジエチル炭酸エステル:99.4%、エタノール:0.5%、ハロゲン化物(エチルクロロホーメイト:0.06%)、塩化水素 1.02%。

なお、実施例 2 と同様にしてこの原料を使用して合成されたポリカーボネートジオールのハーゼン色数は 300 以上であった。

【0015】

#### 【発明の効果】

本発明は従来の技術で困難であった高品質のジアルキル炭酸エステルを得る精製処理方法を確立した。

この方法によって得られたジアルキル炭酸エステルはポリカーボネートジオール、医薬、農薬等の原料の他、有機溶剤として幅広く工業的に利用されるようになった。

carbonate ester which is acquired with this method, hydrogen chloride: signet.

Furthermore, using this starting material, Hazen color number of polycarbonate diol which is synthesized was 10.

[0013]

#### Comparative Example 1

Using starting material which is similar to Working Example 1, it reacts and it distills.

However, heat treatment process is excluded with addition of methanol solution of 20% potassium methylate.

As for composition of dimethyl carbonate ester which is acquired with this method the dimethyl carbonate ester 99.3%, methanol:0.6%, methyl chloroformate:0.05%, hydrogen chloride:0.01%.

Furthermore using this starting material to similar to Working Example 1, Hazen color number of the polycarbonate diol which is synthesized was 300 or greater.

[0014]

#### Comparative Example 2

Using starting material which is similar to Working Example 2, it reacts and it distills.

However, heat treatment process is excluded with addition of ethanol solution of 20% sodium ethylate.

As for composition of diethyl carbonate ester which is acquired with this method the diethyl carbonate ester:99.4%, ethanol:0.5%, halide (ethyl chloroformate:0.06%), hydrogen chloride 1.02%.

Furthermore, using this starting material to similar to Working Example 2, Hazen color number of polycarbonate diol which is synthesized was 300 or greater.

[0015]

#### [Effects of the Invention]

this invention established purifying process method of obtaining dialkyl carbonate ester of the high quality which is difficult with Prior Art.

dialkyl carbonate ester which is acquired with this method reached point where it is utilized widely industry polycarbonate diol, medicine, other than pesticide or other starting material, as the organic solvent.